Über Derivate des 3-5-Dinitrophenols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Max Kammann

aus **Holzminden** a. W.

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1909.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und **Hantzsch.**

Leipzig, den 26. Mai 1909.

Der Procancellar.

Köster.

Dem Andenken meiner Eltern.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,

erlaube ich mir an dieser Stelle für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zu besonderem Danke bin ich auch

Herrn Privatdozent Dr. G. Heller

verpflichtet, der mir die Anleitung zu dieser Arbeit gab und mich bei derselben durch seine Ratschläge in liebenswürdigster Weise unterstützte.

Inhaltsübersicht.

Seite

I. Allgemeiner Teil 9

II. Experimenteller Teil 17

1-3-5-Dinitrophenol 17

1-3-5-Benzoyldinitrophenol 19

1-3-5-Acetyldinitrophenol 19

1-3-5-Acetaminonitrophenol 21

3-Acetamino-5-nitro-2-bromphenol 22

3-Amino-5-nitro-2-bromphenol 23

1-3-5-Nitroaminophenol 24

3-Brom-5-nitrophenol 25

Benzoyl-3-brom-5-nitrophenol 26

3-Amino-5-nitro-2-bromphenol 27

Tribrom-5-nitro-3-aminophenol 28

2-Brom-5-nitrophenol 29

Benzoyl-2-brom-5-nitrophenol 30

5-Acetamino-2-bromphenol 31

5-Amino-2-bromphenol 32

Weiterer Abbau zur Gewinnung eines Bromphenols . . 33

Benzoesäureester der drei Bromphenole 35

3-Nitro-4-bromanilin 38

3-Nitro-4-bromacetanilid und 3-Amino-4-bromacetanilid . 38

1-Brom-2-4-phenylendiamin 40

o-Nitrodiazobenzolimid 41

3-Nitro-2-aminophenol 42

2-Brom-3-nitrophenol 43

5-Nitro-2-aminophenol 44

2-Brom-5-nitrophenol 45

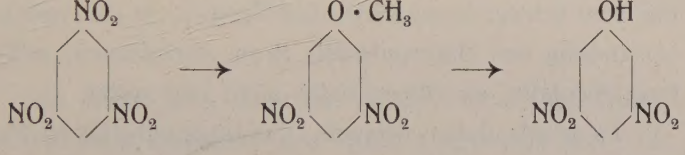
5-Nitro-2-brom-1-3-resorcin 46

III. Übersicht über die dargestellten Verbindungen . 48

IV. Zusammenfassung 50

I. Allgemeiner Teil.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Absicht ausgeführt, ein neues Dibromresorcin darzustellen und zwar wurde versucht, von dem von C. A. Lobry de Bruyn[1]) dargestellten 1-3-5-Dinitrophenol auszugehen. Als Ausgangsmaterial hierfür diente das 1-3-5-Trinitrobenzol, das zunächst in Dinitroanisol übergeführt wurde, welches dann durch Verseifung in Dinitrophenol überging.



Während die Darstellung des Anisols ziemlich glatt und quantitativ verlief, verursachte der Verseifungsprozeß Schwierigkeiten, denn durch die Verseifung im Bombenrohr mit konzentrierter Salzsäure trat leicht Verharzung des Produktes ein und die Ausbeute war ziemlich gering. Sie betrug nur etwa 10% des angewandten Trinitrobenzols.[2])

Es wurde daher die Verseifung des Äthers nach Hantzsch[3]) im offenen Gefäße mit konzentrierter Schwefel-

---

[1]) Rec. trav. chim. **9**, 208 (1890).
[2]) Rec. trav. chim. **21—22**, 438 (1901.
[3]) Berl. Ber. **40**, 341 (1907).

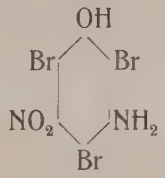
säure ausgeführt, jedoch eine Abänderung der Darstellungsweise vorgenommen, insofern nach Beendigung des Verseifungsprozesses und dem Verdünnen mit Wasser das entstandene rohe Phenol abfiltriert und dann in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt wurde. Das so erhaltene Dinitrophenol wurde zunächst aus Chloroform und Ligroin umkristallisiert, und man erhielt Kristalle, die bei 122° schmolzen. Besser gelang indessen die Kristallisation aus mäßig konzentrierter Salzsäure. Man erhielt so das Phenol in seidenglänzenden Blättchen in kristallwasserhaltiger Modifikation, jedoch gaben die Kristalle nach etwa 24 Stunden im Vakuum ihr Kristallwasser ab.

Das symmetrische Dinitrophenol ließ sich direkt nur sehr schwer bromieren. Ein Versuch, in die Acetylverbindung des Dinitrophenols Brom einzuführen, mißlang ebenfalls; das Brom hatte nicht eingewirkt.

Es wurde daher versucht, das Dinitrophenol in ein Monoaminoderivat überzuführen, bei dem die Bromierung leichter erfolgt.

Die zunächst durch Reduktion und Behandeln mit Essigsäureanhydrid erhaltene Acetylverbindung des Nitroaminophenols, das Acetaminonitrophenol, lieferte beim Bromieren durch Eintritt von 1 Atom Brom das Acetaminonitrobromphenol. Aber die Ausbeute bei der Bromierung in der Hitze (in Eisessiglösung durch Erwärmen auf dem Wasserbade) war nur sehr gering, sie betrug nur etwa 25 % des angewandten Acetaminonitrophenols, sodaß versucht wurde, die Bromierung in der Kälte auszuführen, indessen erhielt man in diesem Falle kein einheitliches Produkt.

Bedeutend besser gelang es, in das symmetrische Nitroaminophenol, welches durch Verseifung des Acetaminonitrophenols mit Salzsäure dargestellt wurde, Brom einzuführen. Man erhielt auf diese Weise in Eisessiglösung das Nitroaminobromphenol, welches sich als identisch mit der durch Verseifen des obigen Acetaminonitrobromphenols erhaltenen Verbindung erwies, nebenbei aber wurde aus dem Filtrat durch Versetzen mit Wasser ein Körper gewonnen, der 3 Atome Brom im Molekül enthielt, das Tribromnitroaminophenol, in welchem also jedes Wasserstoffatom des Benzolkerns substituiert ist.



Es fragte sich nun, wo in dem erhaltenen Nitroaminomonobromphenol das Brom eingetreten war, ob in o- oder p-Stellung zum Hydroxyl, wobei zu berücksichtigen war, daß die Stellungen 2 und 6 nicht gleichwertig waren. Zu diesem Zwecke wurde ein successiver Abbau vorgenommen nach dem Schema

$$C_6H_2Br \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot OH \longrightarrow C_6H_3Br \cdot NO_2 \cdot OH \longrightarrow$$
$$C_6H_3Br \cdot NH_2 \cdot OH \longrightarrow C_6H_4Br \cdot OH.$$

Indessen trat beim Diazotieren des Bromaminophenols und Eleminieren der letzten Aminogruppe eine abnorme Reaktion ein, indem man ein Produkt erhielt, das zwar den charakteristischen Bromphenolgeruch aufwies, aber dessen Benzoylverbindung weder die Eigen-

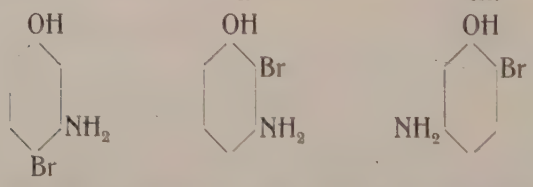
schaften des o-Bromphenolbenzoats noch die des p-Bromphenolbenzoats zeigte.

Ob nun vielleicht Halogen oder die Äthoxygruppe in den Kern eingetreten war, konnte nicht ermittelt werden, denn das geringe Material gestattete nicht eine vollständige Analyse, sondern diente zum Vergleich mit den zu diesem Zwecke dargestellten Bromphenolbenzoaten. Der Versuch, aus O-Nitrophenol das o-Bromphenol und dessen Benzoylverbindung darzustellen, ergab, daß letztere ölig ist, während das schon bekannte p-Bromphenolbenzoat einen anderen Schmelzpunkt zeigte.

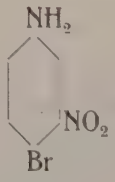
Es wurde daher ein anderer Weg eingeschlagen, um die Stellung des eingetretenen Bromatoms zu ermitteln.

Bei dem Abbau war ein Aminobromphenol erhalten worden, für welches folgende 3 Symbole in Frage kamen:

I. II. III.



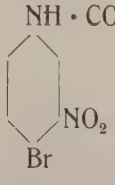
Um eine Verbindung der ersten Formel darzustellen, wurde vom p-Bromanilin ausgegangen, dieses zunächst nach Nölting und Collin[1]) nitriert und in das p-Brom-m-nitranilin



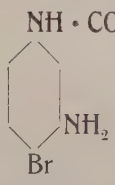
übergeführt.

[1]) Berl. Ber. **17**, 266 (1884).

Um nun in diesem die Aminogruppe bei der später vorzunehmenden Reduktion der Nitrogruppe zu schützen und zu vermeiden, daß sich ein Diamin bilde, wurde zunächst die Acetylverbindung dargestellt, die sich mit der von Chattaway, Orton und Evans[1]) beschriebenen identisch erwies. Das so erhaltene p-Bromnitracetanilid



wurde hierauf der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure unterworfen und man erhielt auf diese Weise das p-Bromaminoacetanilid



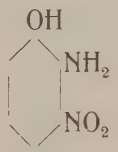
Das Diazotieren dieser Verbindung ging indessen nicht glatt von statten, indem sich anscheinend das Diamin bildete und sich infolgedessen ein brauner Farbstoff abschied.

Da es nicht gelungen war, die erste der drei in Frage kommenden Verbindungen darzustellen, so wurde versucht, das zweite Symbol, von o-Nitranilin ausgehend, herzustellen.

Nach Nölting, Grandmongin und Michel[2]) wurde zunächst durch Diazotieren und Versetzen mit Brom in

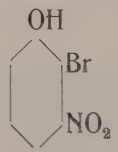
[1]) Berl. Ber. **33,** 3060 (1900).
[2]) Berl. Ber. **25,** 3329, 3338 (1892).

Bromkaliumlösung das Diazoperbromid und aus diesem mit wässrigem Ammoniak das o-Nitrodiazobenzolimid dargestellt; beide Reaktionen verliefen ziemlich glatt und quantitativ. Das Imid wurde darauf nach Friedländer und Zeitlin[1]) mit starker Schwefelsäure behandelt, und man erhielt so das m-Nitro-o-aminophenol



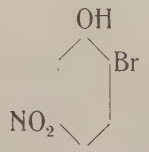
Die Aminogruppe wurde nun diazotiert und darauf nach Sandmeyer mit Kupferbromür das Brom eingeführt. Man erhielt auch auf diese Weise ein Bromnitrophenol und zwar das von Lindner[2]) beschriebene ?-Brom-3-Nitrophenol. Lindner stellte die Verbindung aus m-Nitrophenol durch Bromieren dar, es blieb indessen unaufgeklärt, an welcher Stelle innerhalb des Moleküls das Brom eingetreten war.

Durch die hier beschriebene Versuchsanordnung — Diazotieren der Aminogruppe und darauffolgend Anwendung der Sandmeyerschen Reaktion — konnte die Stellung des Broms ermittelt werden. Die Aminogruppe ist durch Brom ersetzt worden, so daß das von Lindner dargestellte Bromnitrophenol die Konstitution besitzt:



[1]) Berl. Ber. **27,** 195 (1894).
[2]) Berl. Ber. **18,** 612 (1885).

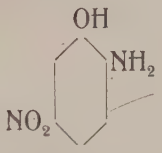
Diese Verbindung erwies sich nicht als identisch mit der durch den Abbau erhaltenen, und es wurde deshalb auch die letzte mögliche Verbindung von der Formel



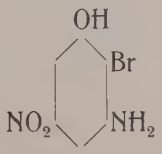
dargestellt.

Man ging aus vom p-Nitranilin.

Dasselbe wurde zunächst in m-Nitro-o-aminophenol ($NH_2 : NO_2 : OH = 1 : 4 : 2$)[1])



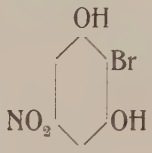
übergeführt, und dieses ergab beim Diazotieren und darauffolgendem Behandeln mit Kupferbromür ein Bromnitrophenol, das bei 118—119° schmolz. Dasselbe erwies sich in seinen Eigenschaften identisch mit dem durch den Abbau des Nitroaminobromphenols erhaltenen Bromnitrophenol, und es ergibt sich daraus ohne weiteres, daß das Nitroaminobromphenol die Konstitution besitzt:



[1]) Berl. Ber. **27,** 196 (1894).

woraus dann auch die Konstitution der übrigen Verbindungen gefolgert wird.

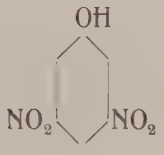
Es wurde noch das Nitroaminobromphenol in Nitrobromresorcin von der Formel



übergeführt.

II. Experimenteller Teil.

1-3-5-Dinitrophenol



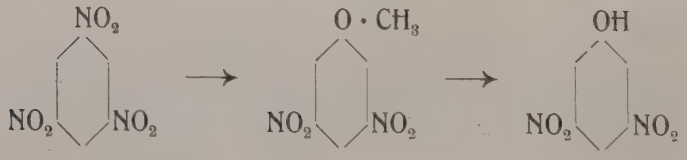
25 g 1-3-5-Trinitrobenzol werden in 250 g Methylalkohol, der möglichst acetonfrei und über gebranntem Kalk getrocknet ist, gelöst und darauf eine Natriummethylatlösung von 3 g Natrium in 44 g Methylalkohol hinzugefügt. Man läßt das Reaktionsgemisch $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler kochen, welch letzteren man mit einem Chlorcalciumrohr versieht, um möglichst jede Spur von Feuchtigkeit fernzuhalten und läßt dann erkalten. Es bilden sich lange, hell gelbbraun gefärbte Nadeln von Dinitroanisol, welche filtriert, getrocknet und aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 105°, die Ausbeute beträgt 82 bis 85 % der Theorie.

Die Verseifung des Äthers geschieht am besten mit Schwefelsäure im offenen Kolben, der mit einem Chlorcalciumrohr versehen ist, und zwar werden 5 g Dinitro-

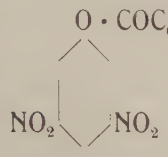
anisol mit 4—5 Mol.-Gew. konzentrierter Schwefelsäure, was etwa 2—2,5 Gewichtsteilen entspricht, ungefähr 4 Stunden im Ölbade auf 140° erhitzt. Eine genommene Probe löste sich nach Verlauf dieser Zeit bis zu einem ganz kleinen Reste klar in verdünnter Natronlauge auf. Das Reaktionsgemisch wird darauf abgekühlt und unter Umrühren in 40 ccm Eiswasser gegossen.

Der Niederschlag wird filtriert, mit Wasser nachgewaschen und in etwa 40 ccm Wasser und etwas Natronlauge gelöst. Man filtriert nun und versetzt das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure. Das rohe Dinitrophenol fällt hierauf als ein fast weißer Kristallbrei aus, der filtriert und mit Wasser nachgewaschen wird. Man kristallisiert am zweckmäßigsten aus Salzsäure um, und zwar werden auf 10 g Dinitrophenol 300 g verdünnte und 100 g konzentrierte Salzsäure genommen. Man erhält so das symmetrische Dinitrophenol in Form von farblosen, seidenglänzenden Blättchen, die nach längerem Trocknen im Vakuum bei 122° schmelzen. Die Ausbeute beträgt etwa 80% der Theorie.

Das Dinitrophenol ist in Ligroin schwer, in Benzol und Salzsäure leicht löslich, in Essigäther und Äther sehr leicht löslich. Der Vorgang findet nach dem Schema statt:



s-Benzoyldinitrophenol.

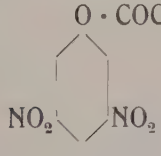


Zum Nachweise, daß der entstandene Körper ein Phenol ist, wurde die Schotten-Baumannsche Reaktion angewandt. 1 g Dinitrophenol wird in 15 g Wasser und 2 g Ätznatron gelöst und mit 3 g Benzoylchlorid versetzt. Nach längerem Schütteln und Reiben wird das Öl allmählich fest. Es wird filtriert, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Aus Alkohol umkristallisiert erhält man das Benzoyldinitrophenol in Form von farblosen, gezackten Nadeln, die bei 130—31° schmelzen. Die Verbindung ist in Aceton sehr leicht löslich, in Benzol leicht und in Äther und Ligroin schwerer löslich.

0,1274 g Subst.: 10,8 ccm N (15°, 749 mm).

$C_{13}H_8O_6N_2$ Ber. N 9,72%
Gef. N 9,79%.

s-Acetyldinitrophenol.



1,5 g Dinitrophenol werden in 9 g Essigsäureanhydrid gelöst und zu der Lösung 1 g geschmolzenes

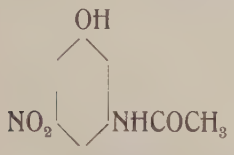
wasserfreies Natriumacetat hinzugefügt. Das Gemisch wird dann unter Rückfluß erhitzt und etwa 1 Stunde im langsamen Sieden erhalten. Nachdem man abgekühlt hat, wird die feste Masse mit Wasser versetzt, worauf sich allmählich unter Umschütteln und Reiben Kristalle bilden, die abfiltriert und mit verdünnter Natronlauge ausgewaschen werden, um nicht in Reaktion getretenes Phenol zu lösen. Der Rückstand wird filtriert, getrocknet und aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkristallisiert. Ausbeute 0,6 g. Die Verbindung ist leicht löslich in heißem Eisessig, heißem Aceton und Benzol, schwer löslich in Ligroin. Schmelzpunkt 124°.

0,1212 g Subst.: 13,2 ccm N (16,5° 744 mm)

$C_8H_6O_6N_2$ Ber. N 12,39%
Gef. N 12,43%.

Es wurde nun versucht, das Acetyldinitrophenol zu bromieren. Zu diesem Zwecke wurde dasselbe in Eisessig gelöst und schnell abgekühlt, so daß sich der Körper in klein kristallinischem Zustande abschied. Zu diesem Kristallbrei fügte man eine Auflösung von 1 Mol. Br_2 in der doppelten Menge Eisessig langsam und unter Kühlung hinzu und erwärmte darauf längere Zeit auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten wurde mit etwas Wasser versetzt, worauf ein weißer Körper ausfiel, der sich aber als unverändertes Acetyldinitrophenol zu erkennen gab, das Brom hatte also nicht eingewirkt. Auch ein Versuch, das Acetyldinitrophenol zu reduzieren, mißlang.

s-Acetaminonitrophenol.



Die Darstellung des Acetaminonitrophenols läßt sich in der folgenden Weise bequem durchführen:

Man löst 0,9 g Dinitrophenol in der dreifachen Menge Eisessig und fügt nun langsam im Verlauf einer Viertelstunde eine Lösung von 3,5 g Zinnchlorür (3 Mol. für 1 NO_2-Gruppe erforderlich) in 7 g konzentrierter Salzsäure hinzu. Die Temperatur darf hierbei Handwärme (30°) nicht überschreiten, andernfalls ist für Kühlung zu sorgen. Dann wird noch etwa $^1/_2$ Stunde lang auf ca. 45° erwärmt, nach dem Erkalten die überschüssige Säure mit gesättigter Natriumacetatlösung nahezu neutralisiert und 3 g Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Durch Schütteln und gelindes Reiben bildet sich ein kristallinischer Niederschlag, der nach längerem Stehen filtriert und darauf mit verdünnter Essigsäure und mit Wasser nachgewaschen wird. Ausbeute 0,6 g.

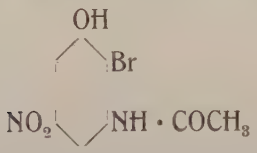
Die Substanz ist in Alkohol, Eisessig und Aceton leicht löslich, in Benzol, Chloroform, Ligroin und Äther unlöslich. Auch durch Soda wird sie gelöst. In Essigäther und Essigsäure ist sie in der Hitze löslich und fällt beim Erkalten wieder aus, und zwar beim Essigäther als feines Pulver, dagegen aus Essigsäure in schwach gelb gefärbten Gebilden, die unter dem Mikroskop als kleine Prismen zu erkennen sind.

Die Substanz färbt sich bei 240°, zersetzt sich allmählich bei 260° und ist bei 270° völlig geschmolzen.

0,1770 g Subst.: 21,8 ccm N (15,5° 740 mm)
0,1598 g Subst.: 0,0614 g H_2O und 0,2861 g CO_2.

$C_8H_8O_4N_2$ Ber. C 48,9% H 4,1% N 14,3%
Gef. C 48,8% H 4,3% N 14,1%.

3-Acetamino-5-nitro-2-bromphenol.



Um das Acetaminonitrophenol zu bromieren, löst man 1,96 g dieser Verbindung in 30 g Eisessig und versetzt diese langsam mit einer Lösung von 1,6 g Brom (1 Mol. Br_2) in der doppelten Menge Eisessig. Man erwärmt längere Zeit auf dem Wasserbade, bis Lösung eingetreten ist und fügt dann nach dem Erkalten Wasser hinzu. Nach längerem Stehen scheidet sich ein gelber Körper aus, das Acetaminonitrobromphenol, das filtriert und getrocknet wird. Dasselbe ist in Aceton sehr leicht löslich, in Alkohol und Eisessig ist es in der Hitze löslich und fällt auf Wasserzusatz wieder aus, in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin ist es unlöslich. In Essigäther löst sich die Substanz beim Erwärmen und scheidet sich in der Kälte wieder ab. Man erhält gelbe, prismatische Gebilde vom Schmelzpunkt 242—43°.

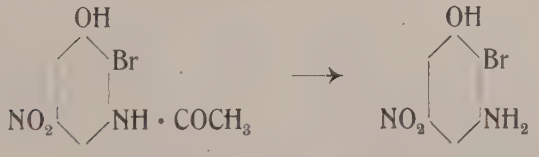
0,1540 g Subst.: N 14 ccm (19°, 754 mm).

$C_8H_7O_4N_2Br$ Ber. N 10,2%
Gef. N 10,3%.

Infolge der schlechten Ausbeute (sie beträgt nur 20% der angewandten Substanz) wurde derselbe Versuch in der Kälte ausgeführt.

Nachdem die Bromlösung langsam hinzugefügt war, wurde das Reaktionsgemisch 24 Stunden sich selbst überlassen. Es wurde dann filtriert, mit wenig Eisessig nachgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute ist in diesem Falle bedeutend höher, sie beträgt 45—50%, jedoch erhält man nach dem Umkristallisieren aus Essigäther kein einheitliches Produkt.

3-Amino-5-nitro-2-bromphenol aus Acetaminonitrobromphenol.



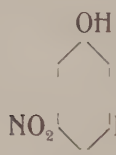
Es wurde zunächst versucht, eine Probe des Acetaminonitrobromphenols im Reagenzglase mit konzentrierter Schwefelsäure zu verseifen, indem man dasselbe etwa 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzte. Nach dem Erkalten wurde mit wenig Wasser verdünnt und gesättigte Natriumacetatlösung hinzugefügt, worauf sich ein Körper abschied, der sich aber als unzersetztes Acetaminonitrobromphenol erwies. Auch der Versuch,

die Verseifung bei höherer Temperatur (125°) zu bewerkstelligen, mißlang.

Dagegen ging die Verseifung des Acetaminonitrobromphenols sehr gut im Einschlußrohre von statten nach der folgenden Methode:

0,8 g Acetaminonitrobromphenol werden mit 10 g konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr eingeschmolzen und 4—5 Stunden auf 125—130° erhitzt. Man erhält einen rotbraun gefärbten Körper, der aus heißem Wasser umkristallisiert wird und bei 203° schmilzt. Er erweist sich als identisch mit dem später durch Bromieren des Nitroaminophenols erhaltenen und näher beschriebenen Aminonitrobromphenol.

s-Nitroaminophenol.



Um in dem Acetaminonitrophenol die Acetylgruppe abzuspalten, verseift man ersteres mit konzentrierter Salzsäure und zwar am zweckmäßigsten auf folgende Weise:

0,7 g Acetaminonitrophenol werden in der 40fachen Menge konzentrierter Salzsäure am Rückflußkühler erhitzt, wobei ziemlich schnell Lösung eintritt. Es wird dann noch eine Viertelstunde unter Rückfluß gekocht und darauf in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft, worauf das salzsaure Salz zurückbleibt.

Dasselbe wird nun mit der doppelten Menge Wasser unter Zusatz von Tierkohle erwärmt, filtriert und mit gesättigter Natriumacetatlösung versetzt, bis der Farbenumschlag nach rot erfolgt, wobei dann sehr bald Kristallisation erfolgt.

Ausbeute 0,4 g. Aus Toluol umkristallisiert schmelzen die Kristalle bei 165°.

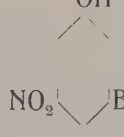
Die Substanz ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton, sehr schwer löslich in Benzol, Chloroform und Ligroin. Sie löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, die Lösung ist nahezu farblos, ebenso ist das salzsaure Salz fast ungefärbt. Der Körper selbst ist gelb mit geringem Orangestich.

Eisenchlorid gibt mit der salzsauren Lösung keine Färbung. In Sodalösung löst sich die Verbindung mit rötlichgelber Farbe schon in der Kälte. Sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung findet durch den Luftsauerstoff keine Veränderung statt.

0,1151 g Subst.: 18,3 ccm N (18,5°, 755 mm).
0,1582 g Subst.: 0,0610 g H_2O und 0,2699 g CO_2.

$C_6H_6O_3N_2$ Ber. N 18,2% C 46,7% H 3,9%
Gef. N 18,1% C 46,5% H 4,1%.

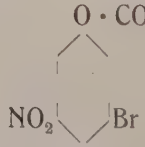
3-Brom-5-nitrophenol aus s-Nitroaminophenol.[1])



[1]) Rec. trav. chim. 1908, Nr. **1**, 29.

1,5 g s-Nitroaminophenol werden in 6 g Wasser und 6 g Bromwasserstoffsäure gelöst und mit einer Lösung von 0,7 g Natriumnitrit in 2,8 g Wasser unter Eiskühlung diazotiert. Es scheidet sich in eine schwer lösliche Diazoverbindung ab. Ohne sich weiter um den Niederschlag zu kümmern, werden noch 6 g Bromwasserstoffsäure und allmählich etwas Kupferpulver hinzugefügt, worauf eine lebhafte Stickstoffentwickelung eintritt. Nachdem diese vorüber ist, wird filtriert, nachgewaschen und mit etwas Wasser und verdünnter Salzsäure behandelt, um basische Verunreinigungen zu lösen. Der Rückstand wird hierauf mit Natronlauge versetzt, alsbald geht das Bromnitrophenol in Lösung; durch Ansäuern mit Salzsäure fällt es wieder aus. Die Verbindung ist in Alkohol, Aceton und Essigäther sehr leicht, in Benzol schwer löslich. Man kristallisiert aus Chloroform + Ligroin und darauf aus Wasser um und erhält so Kristalle, die bei 145° schmelzen.

Benzoësäureester des 3-Brom-5-nitrophenols.



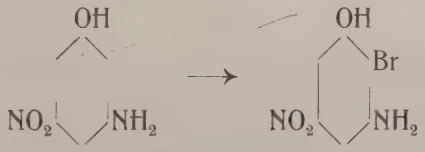
0,5 g Bromnitrophenol werden in 10 g Wasser gelöst und eine Lösung von 2 Teilen festem Ätznatron (1 g) in der doppelten Menge Wasser hinzugefügt. Man versetzt nun mit 1 gr Benzoylchlorid (3 Mol.), worauf sich nach längerem Schütteln und Reiben die Benzoyl-

verbindung in fester Form abscheidet. Sie ist in Aceton, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich, in Alkohol und Ligroin in der Hitze löslich, in Wasser unlöslich. Aus Ligroin umkristallisiert erhält man farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 93—95°.

0,2450 g Subst.: N 9,3 ccm (15°, 752 mm).

$C_{13}H_8O_4NBr$ Ber. N 4,35
Gef. N 4,40.

5-Nitro-3-amino-2-bromphenol aus s-Nitroaminophenol.



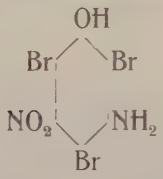
1 g Nitroaminophenol werden in 9 g Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 1 g Brom in 4 g Eisessig langsam und unter Kühlung versetzt. Es scheidet sich das bromwasserstoffsaure Salz des Nitroaminobromphenols als fleischfarbiges Produkt ab, das filtriert und mit wenig Eisessig nachgewaschen wird. Durch Verrühren mit Wasser in einer Schale wird das Salz zerlegt, und nach dem Filtrieren und Trocknen erhält man das Nitroaminobromphenol, welches aus 50%iger Essigsäure umkristallisiert wird und den Schmelzpunkt 203° zeigt. Man erhält die Verbindung in rotbraun gefärbten Nadeln.

Sie ist in Alkohol, Aceton und Äther sehr leicht, in Wasser und Eisessig in der Hitze löslich, in Ligroin und Benzol unlöslich.

0,1593 g Subst.: N 16,5 ccm (21°, 764 mm).

$C_6H_5O_3N_2Br$ Ber. N 12,02%
Gef. N 11,82%.

Tibromnitroaminophenol.



Versetzt man das Filtrat von dem bei der Bromierung des s-Nitroaminophenols entstandenen bromwasserstoffsauren Salze mit Wasser bis zur Trübung, so scheidet sich nach längerem Stehen ein Körper ab, der 3 Atome Brom aufgenommen hat.

Durch Umkristallisieren aus Ligroin erhält man indessen kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch von einem gelb gefärbten und einem mehr weiß erscheinenden Körper.

Die Trennung dieser beiden und die Reinigung gelingt sehr gut nach der folgenden Methode: Die Substanz wird mit der 4fachen Menge Wasser versetzt und dann tropfenweise Kalilauge hinzugefügt, worauf zunächst Lösung eintritt, dann aber auf weiteren Zusatz von KOH sich das Kalisalz in Gestalt eines roten Niederschlages abscheidet. Derselbe wird filtriert und getrocknet. Er

ist in Wasser und Aceton in der Kälte leicht löslich, in Benzol und Ligroin unlöslich. Das Umkristallisieren geschieht am besten auf folgende Weise: Man löst die Substanz in der Kälte in Aceton, filtriert und versetzt mit Äther, worauf das Salz in kleinen, roten Nadelbüscheln auskristallisiert. Dasselbe wird nach dem Trocknen in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt. Es fällt das Tribromnitroaminophenol als gelblichweißer Körper aus, der aus Ligroin umkristallisiert in Form von gezackten, verwachsenen Blättchen erhalten wird, die schwach gelb gefärbt sind und bei 145° schmelzen.

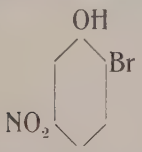
0,1346 g Subst.: N 8,6 ccm (20°, 745 mm).

0,2051 g Subst,: 0,0198 g H_2O und 0,1402 g CO_2.

$C_6H_3O_3N_2Br_3$ Ber. C 18,4 H 0,76 N 7,16

Gef. C 18,6 H 1,08 N 7,12.

2-Brom-5-nitrophenol.



Bekanntlich kann die Aminogruppe — in diesem Falle diejenige des Nitroaminobromphenols — eleminiert werden, wenn man diazotiert und mit Alkohol behandelt. Während das Diazotieren in salzsaurer Lösung nicht ausführbar ist, gelingt der Versuch, wenn man in schwefelsaurer Lösung arbeitet.

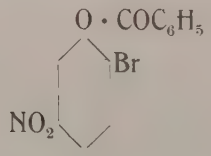
1,17 g Nitroaminobromphenol werden allmählich in eine Mischung von 17,7 g konzentrierter Schwefelsäure

und 2,5 g Wasser eingetragen und mit einer Lösung von 0,4 g Natriumnitrit (1 Mol.) in 2 g Wasser diazotiert. Darauf wird das Ganze in 75 g Alkohol gegossen, auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt und nun der Alkohol abgedampft. Man schüttelt dann etwa 3—4 mal mit Äther aus, versetzt den Rückstand mit etwas festem Natriumacetat und extrahiert noch 1—2 mal mit Äther. Die ätherische Lösung wird über Glaubersalz getrocknet und der Äther abdestilliert. Es bleibt ein Öl zurück, das, mit Wasser versetzt, allmählich fest wird. Das auf diese Weise erhaltene rohe Bromnitrophenol ist in Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton sehr leicht löslich, in Benzol und Chloroform leicht löslich in der Hitze, schwerer löslich in Ligroin. Unter Zusatz von Tierkohle wird zum ersten Mal aus Ligroin, zum zweiten Mal aus Wasser umkristallisiert. Man erhält so nahezu farblose Stäbchen vom Schmelzpunkt 118—119°.

0,1562 g Subst.: N 8,5 ccm (14,5° 749 mm).

$C_6H_4O_3NBr$ Ber. N 6,42%
Gef. N 6,29%.

Benzoësäureester des 2-Brom-5-nitrophenols.



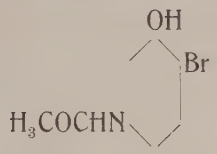
Die Benzoylierung erfolgt in derselben Weise, wie beim 3-Brom-5-nitrophenol angegeben ist. Die Ver-

bindung ist in heißem Alkohol und Ligroin leicht löslich, sehr leicht löslich in Benzol. Man kristallisiert aus Alkohol um und erhält farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 126—127°.

0,2122 g Subst.: N 77 ccm (15,5°, 756 mm).

$C_{13}H_8O_4NBr$ Ber. N 4,35%
Gef. N 4,25%.

5-Acetamino-2-bromphenol aus 5-Nitro-2-bromphenol.



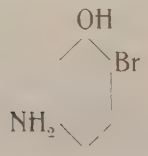
1 g 5-Nitro-2-bromphenol werden in der fünffachen Menge Wasser gelöst und mit einer Lösung von 4 g Zinnchlorür (3 Mol.) in 8 g konzentrierter Salzsäure versetzt, worauf das Ganze auf dem Wasserbade so lange erwärmt wird, bis alles gelöst ist. Man setzt das Erwärmen dann noch eine Viertelstunde lang fort, neutralisiert nach dem Erkalten die überschüssige Säure mit gesättigter Natriumacetatlösung und fügt dann 4 g Essigsäureanhydrid hinzu, worauf sich beim Schütteln und Reiben die Acetylverbindung abscheidet. Allerdings ist die Ausbeute sehr gering, sie beträgt nur 10% des angewandten Nitrobromphenols. Die Substanz ist in Alkohol und Aceton sehr leicht löslich, in Eisessig in der Hitze löslich, in Chloroform, Ligroin und Benzol unlöslich. Man erhält das Acetaminobromphenol durch Umkristallisieren

aus Eisessig, den man langsam mit Wasser versetzt, in Form von feinen farblosen Nadeln, die nach vorherigem Sintern bei 209—21° schmelzen.

0,1512 g Subst.: N 8,1 ccm (16° 756 mm).

$C_8H_8O_2NBr$ Ber. N 6,08%
Gef. N 6,2%.

5-Amino-2-bromphenol.



1,5 g Acetaminobromphenol werden in 7,5 g Wasser und 2 g konzentrierter Salzsäure am Rückflußkühler erhitzt, bis Lösung eingetreten ist. Man setzt dann das Erhitzen noch einige Zeit fort und fügt darauf unter Erwärmen festes Natriumacetat hinzu. Es kristallisiert das Aminobromphenol aus. Dasselbe ist in Alkohol, Aceton und Eisessig sehr leicht löslich, in Benzol leicht in der Hitze, in Ligroin sehr schwer löslich. Durch Umkristallisieren aus Wasser erhält man es in Blättchen vom Schmelzpunkt 146°. Es wird von Eisenchlorid in der Hitze oxydiert.

0,1685 g Subst.: N 11,1 ccm (18°, 749 mm).

C_6H_6ONBr Ber. N 7,44%
Gef. N 7,46%.

Weiterer Abbau zur Gewinnung eines Bromphenols.

Um das Aminobromphenol in ein Bromphenol überzuführen, ist durch Diazotieren und Behandeln mit Alkohol die Aminogruppe zu eliminieren. Da nun aber die Ausbeute an Acetaminobromphenol stets sehr gering war und es mit Schwierigkeiten verknüpft war, aus diesem eine größere Menge Aminobromphenol zu erhalten, so wurde versucht, das Bromnitrophenol zu reduzieren und die Aminogruppe auszuschalten, ohne erst die Acetylverbindung zu isolieren und dieselbe zu verseifen.

Es werden also 1,1 g Bromnitrophenol in der 5fachen Menge Wasser gelöst und mit einer Lösung von 4 g Zinnchlorür in 8 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Es wird auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis alles gelöst ist. Man läßt nun erkalten, worauf sich das Zinndoppelsalz ausscheidet und wirft Zink in das Reaktionsgemisch. Das Zinndoppelsalz geht durch öfteres Schütteln allmählich in Lösung, wobei aber darauf zu achten ist, daß die Wärmeentwickelung nicht zu stark wird und die Handwärme nicht überschreitet. Nachdem dann alles Zinn ausgefällt ist, filtriert man und diazotiert die so erhaltene Aminobromphenollösung mit einer Lösung von 0,4 g Natriumnitrit (1 Mol.) in wenig Wasser. Darauf wird das Ganze in die $3^1/_2$fache Menge Alkohol (ca. 60 g) gegossen. Man wärmt nun allmählich an, und nachdem keine Gasentwicklung mehr stattfindet, gießt man alles in einen Rundkolben, macht mit Natronlauge stark alkalisch und leitet so lange Wasserdampf hindurch, bis kein Alkohol mehr überdestilliert. Der Rückstand in dem

Kolben wird mit konzentrierter Salzsäure stark sauer gemacht und weiter Wasserdampf hindurchgeleitet. Es geht ein trübes Destillat über, welches Öltröpfchen suspendiert enthält und den charakteristischen Geruch nach Bromphenol zeigt, welches aber selbst nach längerem Stehen in Eis nicht fest wird.

Zwecks Darstellung der in Wasser unlöslichen festen Benzoylverbindung fügt man zu dem das Öl suspendiert enthaltenden Destillat konzentrierte Kalilauge hinzu, worauf das Öl in Lösung geht. Man versetzt nun mit Benzoylchlorid, und unter Schütteln und Reiben bildet sich allmählich der feste Bromphenylester der Benzoësäure. Nach dem Filtrieren und Trocknen kristallisiert man aus Alkohol und Wasser um. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus Ligroin erhält man die Verbindung in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 80°.

Es wurde nun andrerseits versucht, auch das früher erhaltene Aminobromphenol zu diazotieren und mit Alkohol zu behandeln, allerdings mit der Abänderung, daß man dasselbe nicht erst mit Natriumacetat isolierte, sondern daß man direkt mit der Verseifungslösung arbeitete und dieselbe diazotierte.

1,5 g Acetaminobromphenol werden mit 7,5 g Wasser und 2 g konzentrierter Salzsäure zu Aminobromphenol verseift und mit einer Lösung von 0,5 g Natriumnitrit in wenig Wasser diazotiert. Man verfährt dann wie oben angegeben, indem man das Reaktionsgemisch in die $3^1/_2$fache Menge Alkohol gießt, einige Zeit erwärmt und, nachdem man alkalisch gemacht hat, den Alkohol mit Wasserdämpfen vertreibt. Man säuert dann mit Salz-

säure an und destilliert, bis kein Öl mehr übergeht. Auch das auf diese Weise erhaltene Öl wird nicht fest. Man stellt wieder die Benzoylverbindung wie im vorigen Versuch her, kristallisiert aus Alkohol und Wasser und darauf aus Ligroin um und erhält Nadeln, die bei 79—80° schmelzen. Der Körper ist also mit dem vorigen identisch.

Wie aus dem folgenden ersichtlich ist, stimmt der Schmelzpunkt dieses Benzoësäureesters weder mit dem des o- noch mit dem des p-Bromphenols, wohl aber merkwürdigerweise mit dem des m-Bromphenols überein, doch zeigte das Gemisch beider Substanzen eine beträchtliche Schmelzpunktserniedrigung. Es bleibt also nichts anderes übrig als anzunehmen, daß eine anormale Reaktion eingetreten sein muß.

Benzoësäureester der drei Bromphenole.

I. Darstellung von o-Bromphenol aus o-Nitrophenol.

5 g o-Nitrophenol werden in $2^1/_2$ g Wasser eingetragen und mit 20 g 50prozentiger Kalilauge etwas erwärmt unter Anwendung eines Luftkühlers. Man versetzt dann mit 10 g Zinkstaub, wärmt zunächst auf dem Wasserbade an und erhitzt später stärker, bis Farbenumschlag eingetreten ist. Man filtriert und säuert mit Essigsäure an, worauf das o-Aminophenol als schmutzig gelbbraun gefärbter Körper ausfällt. Aus Wasser umkristallisiert erhält man schwach gefärbte Prismen vom Schmelzpunkt 150°. In verdünnter Salzsäure ist das o-Aminophenol löslich.

Man bringt nun 13 g dieser Verbindung in die 6 fache Menge Wasser und fügt unter Kühlung 15 g konzentrierter Schwefelsäure ($1^1/_4$ Mol.) hinzu. Darauf wird mit einer Lösung von 8,3 g Natriumnitrit (1 Mol.) in 20 g Wasser diazotiert und nachdem der Prozeß beendigt ist, mit 10 g Bromkalium, die in wenig Wasser gelöst sind, versetzt. Man fügt nun noch 10 g Bromwasserstoffsäure, die zu gleichen Teilen mit Wasser verdünnt sind, hinzu, gibt alles in einen geräumigen Rundkolben und trägt Kupferpulver ein, worauf sehr bald eine lebhafte Stickstoffentwicklung stattfindet. Nachdem diese nahezu beendet ist, wird einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich auch hier keine Gasentwicklung mehr zeigt und darauf das Ganze der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es geht ein gelbliches Öl über, daß den charakteristischen Bromphenolgeruch aufweist. Man äthert aus, trocknet und verdampft den Äther. Der Rückstand, der einer fraktionierten Destillation unterworfen wird, liefert o-Bromphenol vom richtigen Siedepunkt. Bei den Benzoylierungsversuchen zeigte sich, daß die Benzoylverbindung nicht fest ist, da sie selbst nach wochenlangem Stehen ölig blieb.

Ein käufliches o-Bromphenol liefert eine Benzoylverbindung, die nach einiger Zeit in Eiskühlung fest wird und die in Wasser unlöslich, in Äther, Aceton, Benzol und Chloroform sehr leicht löslich ist.

Durch Umkristallisieren aus Wasser + Alkohol sowie aus Ligroin erhält man einen Benzoesäureester in büschelförmigen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 99—101°.

Das käufliche Produkt hat demnach anscheinend viel p-Verbindung enthalten.

II. m-Bromphenol aus m-Aminophenol.

Das m-Aminophenol wird wie in dem vorigen Versuche diazotiert, mit Bromkalium und Bromwasserstoffsäure und darauf mit Kupferpulver versetzt und mit Wasserdampf überdestilliert. Es geht dieses Mal kein Öl über, die Flüssigkeit bleibt klar, indessen erhält man eine Benzoylverbindung in fester Form. Man kristallisiert wie früher aus Alkohol + Wasser sowie aus Ligroin um und erhält ein Produkt vom Schmelzpunkt 80°, welches, wie schon erwähnt, im Gemisch mit der fraglichen Substanz eine starke Schmelzpunktserniedrigung zeigt.

III. Benzoesäureester vom p-Bromphenol.

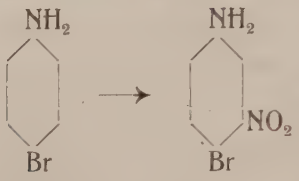
Es wurde vom käuflichen p-Bromphenol, dessen Schmelzpunkt vorher kontrolliert wurde und sich als richtig erwies, die Benzoylverbindung dargestellt und der Schmelzpunkt des p-Bromphenylesters der Benzoesäure übereinstimmend mit dem in der Literatur[1]) angegebenen gefunden. Er liegt bei 103°.

Da somit alle drei Benzoylverbindungen in ihren Eigenschaften von der in Frage kommenden abweichen, so muß bei der Eleminierung der Aminogruppe aus dem Aminobromphenol eine abnorme Reaktion stattgefunden haben.

---

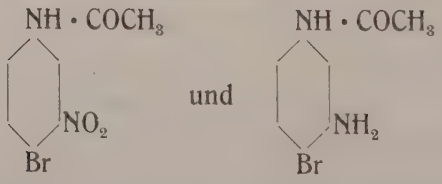
[1]) Berl. Ber. **33,** 1057 (1900) und C. 1904 (2) 1032.

m-Nitro-p-bromanilin aus p-Bromanilin.



10 g p-Bromanilin werden allmählich in 100 g konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und gelöst. Man fügt dann unter Eiskühlung eine Nitriersäure von 5,6 g konzentrierter Schwefelsäure (1 Mol.) in 23 g konzentrierter Schwefelsäure langsam hinzu. Nach etwa 1 stündigem Stehenlassen gießt man das Gemisch in 500—600 g Eiswasser, worauf das rohe Nitrobromanilin ausfällt. Die Ausbeute beträgt 7 g. Man reinigt es, indem man es in 50%iger Essigsäure löst, von Unreinheiten abfiltriert und in der Kälte mit Wasser versetzt, bis sich Kristalle ausscheiden, die eine spießige Form haben. Eine zweite Kristallisation wird aus Benzol und Ligroin vorgenommen und man erhält Kristalle, die bei 127° schmelzen.

3-Nitro-4-bromacetanilid und 3-Amino-4-bromacetanilid-



1 g m-Nitro-p-bromanilin wird allmählich in 5 g Essigsäureanhydrid eingetragen und eine halbe Stunde

lang auf etwa 50° erwärmt. Dann versetzt man mit der 4fachen Menge Wasser und läßt stehen, bis das Essigsäureanhydrid nach und nach versetzt ist. Durch Reiben wird die Verbindung allmählich fest. Das Nitrobromacetanilid ist in Wasser unlöslich, in Essigsäure in der Hitze leicht löslich. In Alkohol löst es sich leicht und kristallisiert auf Wasserzusatz in schwach gelblich gefärbten Nädelchen aus vom Schmelzpunkt 142—144°. Dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem von Chattaway, Orton und Evans[1]) angegebenen überein.

Das Nitrobromacetanilid wird nun reduziert, indem man 1 g der Verbindung in die 6fache Menge 50%iger Essigsäure einträgt, 1,5 g konzentrierte Salzsäure hinzufügt und in kleinen Portionen mit etwa 1,5 g Zinkstaub verrührt. Dabei darf die Temperatur nicht über Handwärme steigen. Nachdem das Gemisch nahezu farblos geworden ist, löst man in verdünnter und wenig konzentrierter Salzsäure und filtriert schnell, worauf sich allmählich das salzsaure Salz des 3-Amino-4-bromacetanilids abscheidet. Dasselbe wird in kaltem Wasser gelöst, filtriert und zu dem Filtrat Natriumacetat hinzugefügt. Es fällt die freie Base aus, die aus Wasser umkristallisiert wird. Schmelzpunkt 150°. Sie ist in Alkohol, Äther und Eisessig sehr leicht löslich, in Benzol und Chloroform schwer und in Ligroin unlöslich.

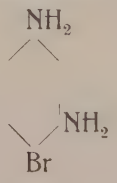
0,0994 g Subst.: N 10,4 ccm (19°, 753 mm).
0,1610 g Subst.: 0,0578 g H_2O und 0,2478 g CO_2.

$C_8H_9ON_2Br$	Ber.	C 41,96%	H 3,97%	N 12,2%
	Gef.	C 41,97%	H 3,98%	N 12,1%.

[1]) Berl. Ber. **33**, 3060 (1900).

Das 3-Amino-4-bromacetanilid sollte nun diazotiert werden, und es wurden zu diesem Zwecke 1,5 g der Verbindung in der 15fachen Menge Wasser und 0,8 g konzentrierter Schwefelsäure ($1^1/_4$ Mol.), die mit wenig Wasser verdünnt waren, gelöst. Es wurde dann langsam unter starker Eiskühlung die Nitritlösung — 0,45 g Natriumnitrit (1 Mol.) in wenig Wasser — hinzugefügt. Durch Erhitzen auf dem Wasserbad sollte nun die Diazoverbindung in das Phenol übergeführt werden, indessen schied sich schon in der Kälte allmählich unter starker Stickstoffentwicklung ein schwer löslicher brauner Azofarbstoff ab, so daß der Versuch aufgegeben werden mußte.

1-Brom-2-4-phenylendiamin aus Aminobromacetanilid.



0,5 g Aminobromacetanilid werden mit der 20fachen Menge konzentrierter Salzsäure eine Viertelstunde lang unter Rückfluß erhitzt und darauf eingedampft. Man nimmt mit Wasser auf, filtriert und versetzt mit Natriumacetat, wobei die freie Base ausfällt. Dieselbe ist in Alkohol, Äther und Chloroform sehr leicht löslich, sie löst sich in Wasser und Benzol in der Hitze und ist in Ligroin sehr schwer löslich. Durch Umkristallisieren aus Wasser erhält man Nadeln vom Schmelzpunkt 111°, die Verbindung ist also identisch mit der von Thomas

Morgan[1]) dargestellten, der sie durch Reduktion von 1-Brom-2-4-dinitrobenzol erhielt.

0,0917 g Subst.: N 12,2 ccm (18°, 744 mm).

$C_6H_7N_2Br$ Ber. N 14,97%
Gef. N 15,1%.

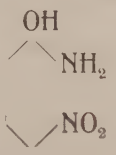
o-Nitrodiazobenzolimid aus o-Nitranilin.

Es werden 2,8 g o-Nitranilin in der 6fachen Menge Wasser und der 3fachen Menge konzentrierter Salzsäure gelöst; es ist aber notwendig, um vollständige Lösung herbeizuführen, noch etwas rauchende Salzsäure hinzuzufügen. Man kühlt nun ab und diazotiert mit einer Lösung von 1,4 g Natriumnitrit (1 Mol.) in wenig Wasser. Der durch das Abkühlen entstandene klein kristallinische Brei geht hierbei zum größten Teil wieder in Lösung. Man filtriert von wenig ausgeschiedenen Zersetzungsprodukten ab und versetzt mit einer Lösung von 8,1 g Brom ($2^1/_2$ Mol. Br_2) in etwa 10 g gesättigter Bromkaliumlösung, worauf sich das Perbromid als dunkelroter Niederschlag abscheidet. Dasselbe wird filtriert, mit etwas Bromkaliumlösung und Wasser nachgewaschen und nun in kleinen Portionen in wässriges Ammoniak, das durch Eisstückchen gekühlt ist, allmählich eingetragen. Das so erhaltene rohe o-Nitrodiazobenzolimid filtriert und trocknet man und kristallisiert es am zweckmäßigsten auf folgende Weise um: Man löst in 96prozentigem

[1]) C. 1900, II, 951 und Soc. **77**, 1204.

Alkohol, filtriert von Unreinlichkeiten ab und läßt erkalten, worauf das o-Nitrodiazobenzolimid in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 51—52° auskristallisiert. Die auf diese Weise erhaltene Verbindung wird in m-Nitro-o-aminophenol übergeführt.

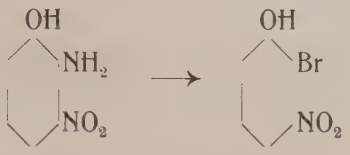
m-Nitro-o-aminophenol aus o-Nitrodiazobenzolimid.



Das o-Nitrodiazobenzolimid wird zunächst in das schwefelsaure Salz des Nitroaminophenols übergeführt. Zur Zersetzung verwendet man ein Gemisch von 2 Volumen konzentrierter Schwefelsäure und 1 Volumen Wasser und zwar nimmt man auf 1 Teil Imid 10 Teile Schwefelsäure. Man erwärmt gelinde unter häufigem Umschütteln, bis alles in Lösung und die Stickstoffentwicklung beendet ist. Beim Erkalten scheidet sich das schwefelsaure Salz des Nitroaminophenols in gelbbraunen Prismen ab. Man filtriert, löst darauf in Wasser und versetzt mit gesättigter Natriumacetatlösung, worauf das 3-Nitro-2-aminophenol sich abscheidet. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser erhält man rote Nadeln, die bei 135—136° unter Zersetzung schmelzen.

Die Verbindung ist in Alkohol, Benzol, Äther und heißem Wasser leicht löslich, in Ligroin und kaltem Wasser schwer löslich.

2-Brom-3-nitrophenol aus 3-Nitro-2-aminophenol.



1,5 g 3-Nitro-2-aminophenol werden in 15 g Wasser und einer Mischung von 2,3 g konzentrierter Schwefelsäure ($2^1{}_4$ Mol.) in wenig Wasser gelöst. Man diazotiert darauf mit einer Lösung von 0,7 g Natriumnitrit (1 Mol.) in wenig Wasser und versetzt, nachdem der Prozeß beendigt ist, mit 4,2 g Bromkalium ($3^1/_2$ Mol.), die in Wasser gelöst sind. Es wird nun Kupferpulver hinzugefügt, worauf alsbald eine lebhafte Stickstoffentwicklung beginnt und erwärmt nach Beendigung derselben längere Zeit auf dem Wasserbade. Beim Abkühlen in Eis scheidet sich das rohe Phenol als harziges Produkt ab. Dasselbe wird filtriert, mit Natronlauge ausgezogen und, nachdem von ungelösten Bestandteilen abfiltriert ist, mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Indessen erhält man das 2-Brom-3-nitrophenol auf diese Weise nicht in kristallinischer Modifikation, sondern als Harz, das nach längerem Stehen etwas fester wird. Man streicht auf Ton und läßt gut trocknen.

Die Substanz ist in Alkohol und Aceton sehr leicht, in Benzol und Chloroform schwerer und in Ligroin sehr schwer löslich. Sie wird durch mehrmaliges Aufkochen mit Ligroin extrahiert und so in schwach gelb gefärbten Kristallen erhalten, die bei 138° sintern und bei 143°

geschmolzen sind. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus Wasser erhält man das 2-Brom-3-nitrophenol in gelben Nadeln, die bei 147° schmelzen, also wahrscheinlich identisch mit dem von Lindner beschriebenen ?-Brom-3-nitrophenol sind.

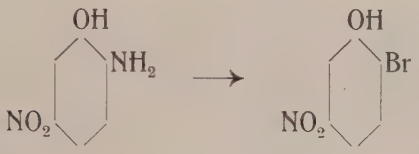
m-Nitro-o-aminophenol aus p-Nitranilin.

Der Versuch gestaltet sich ganz analog dem vorigen. Man führt das p-Nitranilin zunächst in das Perbromid über, braucht aber in diesem Falle nur 1—1½ Mol. Brom anzuwenden und stellt aus der so erhaltenen Verbindung dann das p-Nitrodiazobenzolimid durch Behandeln mit wässrigem Ammoniak dar. Dasselbe wird aus Alkohol umkristallisiert, man erhält spießförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 70—71°.

Das Imid wird dann in derselben Weise wie bei der o-Verbindung mit starker Schwefelsäure zersetzt, allerdings geht hier die Reaktion weniger glatt von statten. Man muß zunächst bedeutend längere Zeit erwärmen, um den Stickstoff zu vertreiben, außerdem scheidet sich das schwefelsaure Salz nicht direkt aus der Lösung aus. Man verdünnt nun das Reaktionsgemisch mit Wasser, versetzt mit Natriumacetat und extrahiert verschiedene Male mit Äther. Nachdem der

Äther verdampft ist, wird mit Sodalösung versetzt, bis das m-Nitro-o-aminophenol sich in kristallinischer Modifikation abscheidet. Aus Wasser umkristallisiert erhält man das 5-Nitro-2-aminophenol in hellbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 200°.

2-Brom-5-nitrophenol aus 5-Nitro-2-aminophenol.

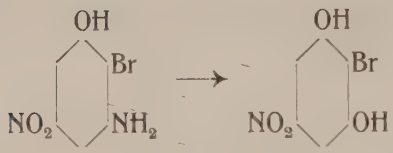


Das 5-Nitro-2-aminophenol wird wie bei der o-Verbindung diazotiert und darauf mit Kupferpulver und Bromkalium versetzt. Nachdem die Stickstoffentwicklung beendet ist, filtriert man und verreibt das rohe Bromnitrophenol mit konzentrierter Salzsäure, um nicht in Reaktion getretenes Nitroaminophenol zu lösen. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Salzsäure wird der Rückstand in Natronlauge gelöst und darauf mit konzentrierter Salzsäure versetzt, worauf das 2-Brom-5-nitrophenol in mehr oder weniger amorpher Form ausfällt. Man trocknet, kristallisiert aus Ligroin um und erhält so nahezu farblose Stäbchen vom Schmelzpunkt 118—119°, die mit dem bei dem Abbau aus 5-Nitro-3-amino-2-bromphenol erhaltenen Bromnitrophenol identisch sind, was sich hauptsächlich auch durch die Bestimmung des Schmelzpunktes einer Mischprobe ergab.

0,1853 g Subst: N 10,1 ccm (13°, 744 mm).

$C_6H_4O_3NBr$ Ber. N 6,42
Gef. N 6,30.

5-Nitro-2-bromresorcin aus 5-Nitro-3-amino-2-bromphenol.



4 g Nitroaminobromphenol werden allmählich in eine Mischung von 8,5 g Wasser und 60,5 g konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und mit einer Lösung von 1,4 g Natriumnitrit in 7 g Wasser diazotiert. Darauf gießt man das Ganze unter Kühlung in 350 ccm Wasser und erwärmt auf dem Wasserbade unter Anwendung eines Luftkühlers, bis die Gasentwicklung vorüber ist.

Man läßt nun langsam erkalten, wobei sich harzige Produkte abscheiden, die abfiltriert werden. Das Filtrat wird ausgesalzen und einige Male mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird dann verdampft, das zurückbleibende Produkt in ein Kristallisierschälchen gebracht, wo man es abdunsten läßt, und darauf in dicker Schicht auf Ton gestrichen und getrocknet.

Die Substanz ist in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig in der Kälte löslich, in Benzol und Chloroform schwer löslich, in Ligroin fast unlöslich. Man kristallisiert aus Essigäther unter Zusatz von Petrol-

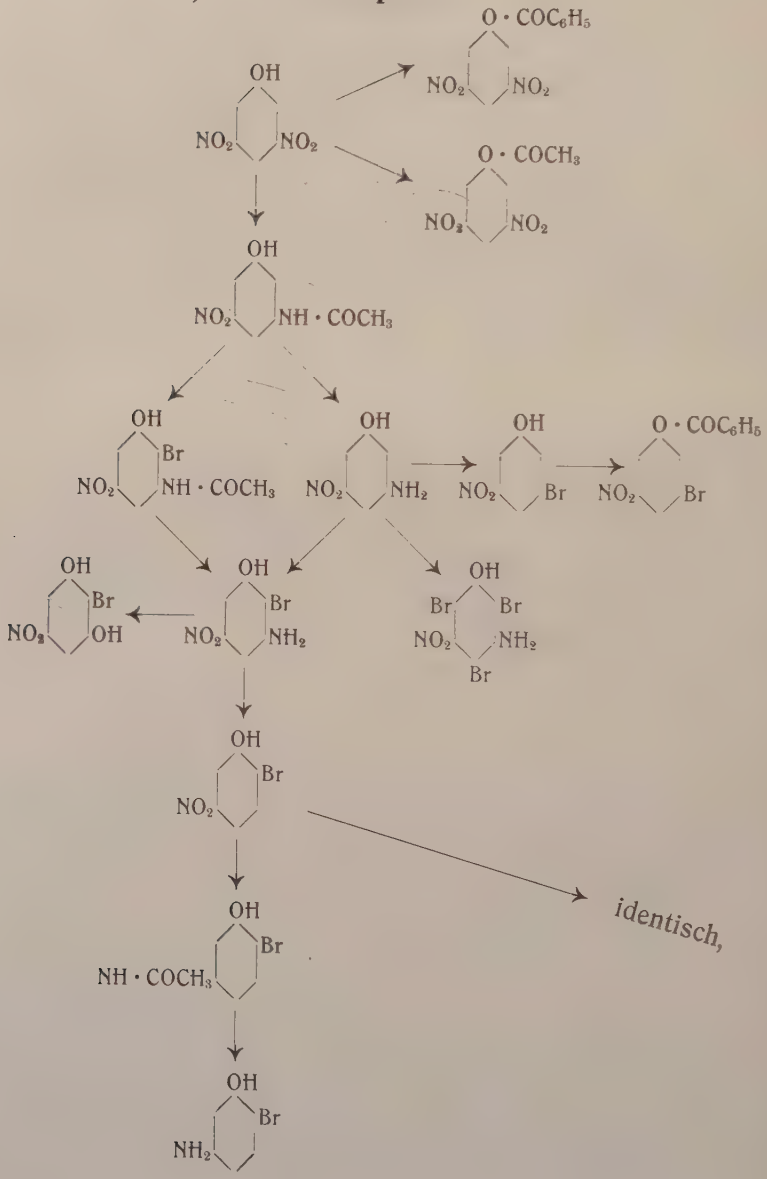
äther um und erhält so das Nitrobromresorcin in langen, orangegelben Nadelbüscheln, die bei 201° unter schwacher Gasentwicklung und Zersetzung schmelzen. Mit Eisenchlorid erhält man eine vorübergehende Violettfärbung.

0,1464 g g Subst.: N 7,5 ccm (18°, 760 mm).

$C_6H_4O_4NBr$ Ber. N 5,98%
Gef. N 5,83%.

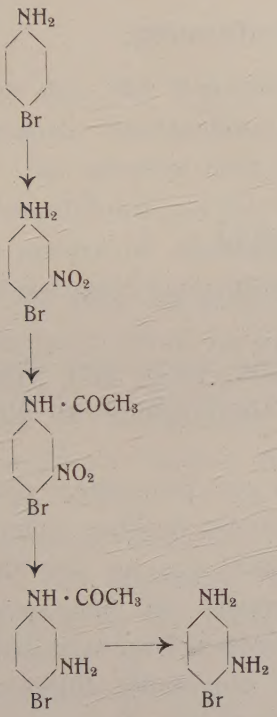
III. Übersicht über die

a) Aus Dinitrophenol.

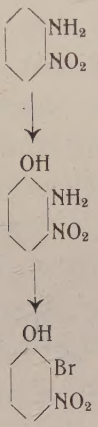


dargestellten Verbindungen.

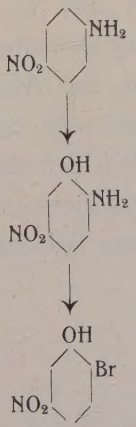
b) Aus p-Bromanilin.



c) Aus o-Nitranilin.



d) Aus p-Nitranilin.



Smp. 118—119°

IV. Zusammenfassung.

1. Aus dem 1-3-5 Dinitrophenol läßt sich durch partielle Reduktion ein Nitroaminophenol darstellen, welches als Acetylverbindung leicht isolierbar ist.

2. Durch Bromierung läßt sich aus dem Nitroaminophenol ein Monobromderivat gewinnen, für welches sich durch spätere Versuche die Konstitution 5-Nitro-3-amino-2-brom-1-phenol ergab.

3. Von dieser Verbindung wurde eine Anzahl Derivate dargestellt und die Konstitution durch Abbau zu bestimmen gesucht.

4. Der vollständige Abbau zum Bromphenol gelang nicht, da zum Schluß eine abnorme Reaktion eintrat.

5. Es wurde deshalb versucht, das aus dem Nitroaminobromphenol nach Entfernung der Aminogruppe erhaltene Nitrobromphenol auf anderem Wege darzustellen.

6. Von den in Betracht kommenden Nitrobromphenolen ließ sich eines aus dem 5-Nitro-2-aminophenol durch Ersatz der Aminogruppe durch Brom darstellen, und es ergab sich, daß diese Verbindung identisch war mit der durch den Abbau erhaltenen.

7. Durch diese Tatsache ist dann für die beim Abbau beschriebenen Substanzen die Konstitution ermittelt.

Lebenslauf.

Als Sohn des verstorbenen Krankenhausinspektors F. Kammann wurde ich am 3. November 1882 in Holzminden a. W. geboren, besuchte zunächst die Bürgerschule in Braunschweig und darauf die städtische Oberrealschule daselbst. Nach bestandenem Abiturientenexamen studierte ich von Ostern 1903 bis 1906 an der technischen Hochschule in Braunschweig Chemie, und bezog nach abgelegten Verbandsexamen die Universität Leipzig, an der ich im Jahre 1909 meine Studien beschloß.